

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 5月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-154206

[ST.10/C]:

[JP 2003-154206]

出 願 人

Applicant(s):

コニカ株式会社

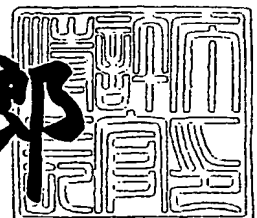
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3046381

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2639157

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03H 1/00
G03H 1/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカメディカルアンドグ
ラフィック株式会社内

【氏名】 左々 信正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカメディカルアンドグ
ラフィック株式会社内

【氏名】 竹山 敏久

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-236486

【出願日】 平成14年 8月14日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光像記録材料、その記録方法およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1～4 個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。

【請求項 2】 エポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の光像記録材料。

【請求項 3】 ビニルエーテル基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光像記録材料。

【請求項 4】 (メタ) アクリロイル基を有する化合物と光ラジカル重合開始剤とを含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光像記録材料。

【請求項 5】 前記マトリック形成前駆物質が、無機または有機のバインダーマトリックス前駆物質で有ることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光像記録材料。

【請求項 6】 前記バインダーマトリック形成前駆物質が、エポキシ-アミン段階重合、エポキシ-メルカプタン段階重合、不飽和エステル-アミン段階重合、不飽和エステル-メルカプタン段階重合、ビニル-シリコンヒドリド段階重合、イソシアネート-ヒドロキシル段階重合及びイソシアネート-アミン段階重合から選ばれる少なくとも 1 つの重合反応によりバインダーマトリックスを形成することができる前駆物質であることを特徴とする請求項 5 に記載の光像記録材料。

【請求項 7】 前記バインダーマトリック形成前駆物質が、下記一般式〔I〕で表される少なくとも 1 つの化合物から誘導されるものであることを特徴とする請求項 5 記載の光像記録材料。

一般式〔I〕



〔式中、M は 3 価以上の原子価を有する金属元素であり、R はアルキルまたはア

リルを表し、 R' は4個以下の炭素原子を有する低アルキルであり、 n は1または2である。]

【請求項8】 前記一般式〔I〕におけるMが、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1つの金属元素であることを特徴とする請求項7記載の光像記録材料。

【請求項9】 少なくとも第一基材、第2基材及び光像記録層とから構成される光像記録材料であって、該第一基材と該第二基材との間に、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有する光像記録層を積層したことを特徴とする光像記録材料。

【請求項10】 前記第一基材と第二基材の厚みをそれぞれ D_1 、 D_2 とした時、該 D_1 と D_2 の関係が $0.5 \leq D_1/D_2 \leq 2.0$ を満たすことを特徴とする請求項9記載の光像記録材料。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の光像記録材料に記録する方法であって、該光像記録材料に活性光線を照射してホログラフィ記録を行うことを特徴とする光像記録材料の記録方法。

【請求項12】 請求項1～10のいずれか1項に記載の光像記録材料を製造する方法であって、マトリックス形成物質を混合する工程、該マトリックス形成物質を硬化してマトリックスを形成させる工程、及び該光像記録材料に活性光線を照射してホログラフィ記録を行う工程とを有することを特徴とする光像記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オキセタン環を有するオキセタン化合物を含有する光像記録材料、その記録方法及びその製造方法に関するものであり、詳しくは、ホログラフィ記録媒体、その記録方法及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報記憶装置及びその方法の開発者は、記憶容量を増やすことを追求し

続けている。この開発の一部として、ページ方式のメモリシステム、特にホログラフィーシステムが、従来のメモリ装置に代わるものとして提案されてきた。ページ方式システムは、データの二次元のページ全体の記憶と読み出しに関する。特に、記録光は、データのページを表す暗い透明な領域の二次元配列を通過し、ホログラフィーシステムは、ページのホログラフィー表現を、記憶媒体にインプリントされた変化する屈折率および／または吸収のパターンとして三次元で記憶する。ホログラフィーシステムは、D. Psaltis等の「ホログラフィーメモリ」(Scientific American、1995年11月)で総じて説明されている。ホログラフィー記憶の1つの方法は、位相相関マルチプレックスホログラフィーであり、米国特許第5,719,691号で説明されている。位相相関マルチプレックスホログラフィーでは、参照光ビームは位相マスクを通過し、そしてデータを表す配列を通過した信号ビームと記録媒体の中で交差して、媒体の中にホログラムを形成する。位相マスクと参照ビームの関係が、データの連続するページごとに調整されることにより、参照ビームの位相を変調し、かつ媒体における重複領域にデータを記憶することを可能にする。後にこのデータは、データ記憶の間に用いられるのと同じ位相変調で参照ビームを元の記憶位置に通すことによって再構築される。

【0003】

ホログラフィー記憶システムの機能は、記憶媒体によって部分的に制限される。研究目的の記憶媒体としては、鉄がドーピングされたニオブ酸リチウムを長年用いられてきた。しかし、ニオブ酸リチウムは高価で、感度が低く、記憶された情報の読み出しの間にノイズが生じる傾向がある。

【0004】

従って、その代わりになるものが、特に感光性ポリマーフィルムの分野で求められてきた。例えば、W. K. Smothers等の「ホログラフィーのための光ポリマー」(SPIE OE/レーザー会議、1212-03、カリフォルニア州ロサンゼルス市、1990年)に記載されている。ここで記載されている材料は、露出光に対して実質的に不活性なマトリックス有機ポリマーの中に、液体モノマー材料および光重合開始剤(光に露出された時にモノマーの重合を促進する

）の光像形成システムを含むものである。情報をその材料に書き込んでいる間、記録光を、データを表す配列の中を通すことによって、モノマーは露出領域で重合する。その結果、モノマーの濃度が低くなるので、材料の暗い露出していない領域のモノマーは、露出領域に拡散する。重合およびその結果により生じる濃度勾配は、屈折率の変化をもたらし、データを含むホログラムを形成する。しかしながら、光像形成システムを含む事前成形マトリックス材料の溶着は溶剤の使用を必要とするので、溶剤の適切な気化を可能にするために、材料の厚さは、例えば、わずか約 $150\text{ }\mu\text{m}$ に制限される。更に、重合によって引き起こされる $4\sim 10\%$ の材料収縮は、データ検索の信頼性に有害な影響を与える。

【0005】

一方、ポリマーホログラフィー媒体に関する提案がなされている（例えば、特許文献1参照。）。このポリマーホログラフィー媒体は、モノマー、オリゴマーのマトリックス前駆物質と光活性モノマーを混合し、その混合物を硬化することによって形成されるものであり、（a）マトリックスがモノマー、オリゴマーから形成され、かつ（b）モノマーの少なくとも一部は反応しないままとすることにより、ホログラフィー記録に利用できるようにする。これらの材料の溶着においては、溶剤は不要なので（混合物が液体であるので）、例えば、 1 mm 以上に厚くすることが可能である。

【0006】

ガラスマトリックスの中にモノマーを含む光像形成システムを提供する試みもなされてきた。例えば、ガラス状のハイブリッド無機有機三次元マトリックスを含み、その中に、1つ以上の光活性有機モノマーを備える光像形成システムが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。媒体は、ハイブリッド無機有機マトリックスの前駆物質を提供し、マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合し、かつマトリックス前駆物質を硬化させて、もとの位置でマトリックスを形成することによって製造される。ガラスマトリックスは、重合体マトリックスを含む媒体とは対照的に、望ましい構造上の完全性を提供し、かつホログラフィー記憶システムに有用な比較的厚い（例えば、 1 mm を超える）光像記録材料の形成を可能にする。

【 0 0 0 7 】

上記は、いずれも光記録材料がラジカル重合系の材料で、特に重合に伴う材料の収縮が問題とされ、例えば、カチオン重合性の光記録材料を用いる方法が提案がされている（例えば、特許文献 3 参照。）。しかし、この方法では、ラジカル重合系のメリットである光記録に必要な記録エネルギーが少なくて済む等メリットが失われる問題がある。

【 0 0 0 8 】

この様に、近年、ホログラフィー記憶システムで使用するのに適した光像記録材料の開発は進歩してきたが、更なる進歩が必要とされている。特に、化学的および構造的に優れ、複雑な化学処理なしで比較的厚い（例えば、1 mm を超える）層を形成することができ、比較的低い光記録エネルギーで記録が可能で、かつ光記録にともなう材料の収縮等の問題が起こらない媒体が望まれている。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特開平 1 1 - 3 5 2 3 0 3 号公報 （特許請求の範囲）

【 0 0 1 0 】

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 3 4 4 9 1 7 号公報 （特許請求の範囲）

【 0 0 1 1 】

【特許文献 3】

特表 2 0 0 1 - 5 2 3 8 4 2 号公報 （特許請求の範囲）

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は感度に優れ、耐収縮性及びコントラストが良好な光像記録材料、その記録方法およびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0014】

1. 1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。

【0015】

2. エポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする前記1項記載の光像記録材料。

【0016】

3. ビニルエーテル基を有する化合物を含有することを特徴とする前記1または2項に記載の光像記録材料。

【0017】

4. (メタ)アクリロイル基を有する化合物と光ラジカル重合開始剤とを含有することを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の光像記録材料。

【0018】

5. 前記マトリック形成前駆物質が、無機または有機のバインダーマトリックス前駆物質であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の光像記録材料。

【0019】

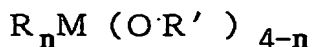
6. 前記バインダーマトリックス形成前駆物質が、エポキシエーミン段階重合、エポキシメルカプタン段階重合、不飽和エステルエーミン段階重合、不飽和エステルメルカプタン段階重合、ビニルシリコンヒドリド段階重合、イソシアネートヒドロキシル段階重合及びイソシアネートエーミン段階重合から選ばれる少なくとも1つの重合反応によりバインダーマトリックスを形成することができる前駆物質であることを特徴とする前記5項に記載の光像記録材料。

【0020】

7. 前記バインダーマトリックス形成前駆物質が、下記一般式〔I〕で表される少なくとも1つの化合物から誘導されるものであることを特徴とする前記5項記載の光像記録材料。

【0021】

一般式〔I〕



〔式中、Mは3価以上の原子価を有する金属元素であり、Rはアルキルまたはアリルを表し、R'は4個以下の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1または2である。〕

8. 前記一般式〔I〕におけるMが、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1つの金属元素であることを特徴とする前記7項記載の光像記録材料。

【0022】

9. 少なくとも第一基材、第二基材及び光像記録層とから構成される光像記録材料であって、該第一基材と該第二基材との間に、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有する光像記録層を積層したことを特徴とする光像記録材料。

【0023】

10. 前記第一基材と第二基材の厚みをそれぞれ D_1 、 D_2 とした時、該 D_1 と D_2 の関係が $0.5 \leq D_1/D_2 \leq 2.0$ を満たすことを特徴とする前記9項記載の光像記録材料。

【0024】

11. 前記1～10項のいずれか1項に記載の光像記録材料に記録する方法であって、該光像記録材料に活性光線を照射してホログラフィ記録を行うことを特徴とする光像記録材料の記録方法。

【0025】

12. 前記1～10のいずれか1項に記載の光像記録材料を製造する方法であって、マトリックス形成物質を混合する工程、該マトリックス形成物質を硬化してマトリックスを形成させる工程、及び該光像記録材料に活性光線を照射してホログラフィ記録を行う工程とを有することを特徴とする光像記録材料の製造方法。

【0026】

本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討を進めた結果、光像記録材料に用いる組成物として、特定の構造を有する環状エーテルからなる組成物を、また、マ

トリックス形成物質として、溶着前はモノマー、オリゴマーの組成物をマトリックス前駆体として用い、溶着後に硬化させることにより、マトリックスを形成させる組成物を光像記録材料に用いた場合に、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明に至った次第である。

【0027】

すなわち、本発明の第1発明は、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有する組成物、第2発明はエポキシ基を有する化合物を更に含有する第1発明の組成物、第3発明はビニルエーテル基を有する化合物を更に含有する第1発明の組成物、第4発明は（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を更に含有する第1発明の組成物を含有する光像記録材料で、第5の発明はマトリック形成前駆物質が、無機または有機のバインダーマトリックス前駆物質で有る第1発明の組成物を含有する光像記録材料で、第6の発明は、バインダーマトリックス前駆物質が、エポキシ－アミン段階重合、エポキシ－メルカプタン段階重合、不飽和エステル－アミン段階重合、不飽和エステル－メルカプタン段階重合、ビニル－シリコンヒドリド段階重合、イソシアネート－ヒドロキシル段階重合及びイソシアネート－アミン段階重合から選ばれる少なくとも1つの重合反応によりバインダーマトリックスを形成することができる前駆物質である発明である。

【0028】

また、第9の発明では、少なくとも第一基材、第2基材及び光像記録層とから構成される光像記録材料であって、該第一基材と該第二基材との間に、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有する光像記録層を積層した光像記録材料の発明である。

【0029】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明では、光像記録材料が、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤及びマトリック形成前駆物質を含有することが特徴である。

【0030】

はじめに、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物について説明する。

【0031】

本発明でいうオキセタン化合物とは、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開2001-220526、特開2001-310937に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

【0032】

本発明に係るオキセタン化合物においては、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物であることが特徴の1つであるが、オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、またインク組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。

【0033】

以下、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の具体例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

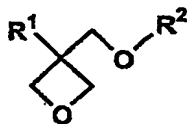
【0034】

1個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0035】

【化1】

一般式(1)



【0036】

一般式(1)において、 R^1 は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R^2 は、メチル基、

エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

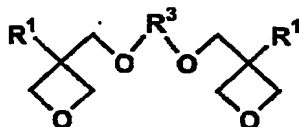
【0037】

2個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0038】

【化2】

一般式(2)



【0039】

一般式(2)において、 R^1 は、上記一般式(1)におけるそれと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカ

ルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

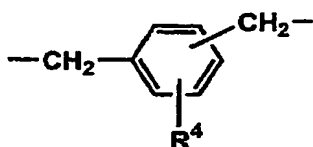
【0040】

また、 R^3 としては、下記一般式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

【0041】

【化3】

一般式(3)



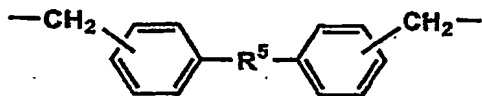
【0042】

一般式(3)において、 R^4 は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、またはカルバモイル基である。

【0043】

【化4】

一般式(4)



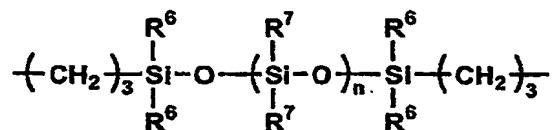
【0044】

一般式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、S、O、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 、又は $C(CH_3)_2$ を表す。

【0045】

【化5】

一般式(5)



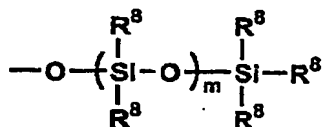
【0046】

一般式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 n は0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 R^7 としては、更に、下記一般式(6)で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0047】

【化6】

一般式(6)



【0048】

一般式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 m は0～100の整数である。

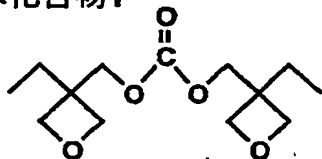
【0049】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

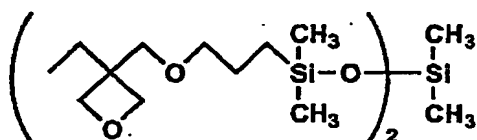
【0050】

【化7】

例示化合物1



例示化合物2



【0051】

例示化合物1は、前記一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボキシル基である化合物である。また、例示化合物2は、前記一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 が前記一般式(5)で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

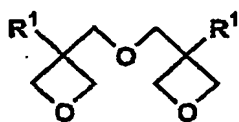
【0052】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(7)で示される化合物がある。一般式(7)において、 R^1 は、前記一般式(1)の R^1 と同義である。

【0053】

【化8】

一般式(7)



【0054】

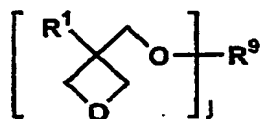
また、3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(

8) で示される化合物が挙げられる。

【0055】

【化9】

一般式(8)



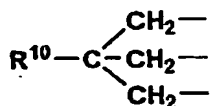
【0056】

一般式(8)において、 R^1 は、前記一般式(1)における R^1 と同義である。
 R^9 としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

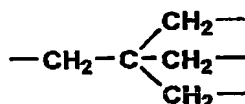
【0057】

【化 1 0】

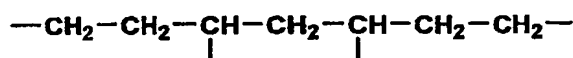
A



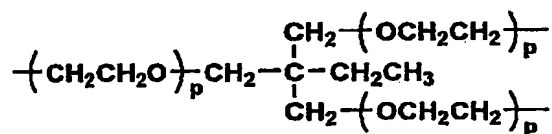
B



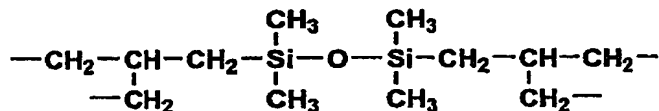
C



D



E



【0 0 5 8】

上記Aにおいて、 R^{10} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、 p は1～10の整数である。

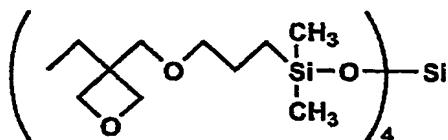
【0 0 5 9】

3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

【0 0 6 0】

【化 1 1】

例示化合物3



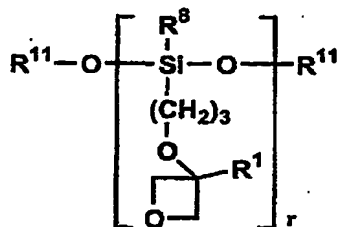
【0061】

更に、上記説明した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式(9)で示される化合物が挙げられる。

【0062】

【化 1 2】

一般式(9)



【0063】

一般式(9)において、 R^8 は前記一般式(6)の R^8 と同義である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 r は1～4である。

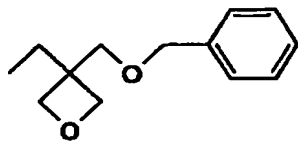
【0064】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

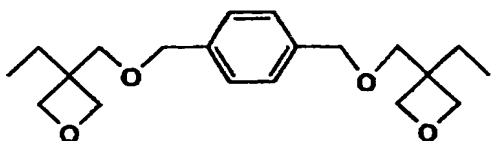
【0065】

【化 13】

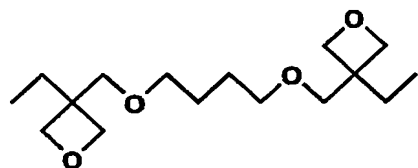
例示化合物4



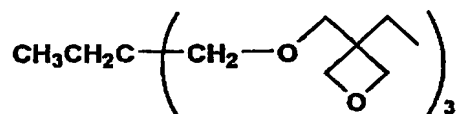
例示化合物5



例示化合物6



例示化合物7

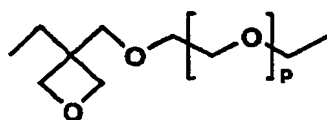


【0066】

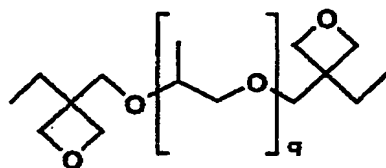
上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量1000~5000程度の高分子量を有する1~4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0067】

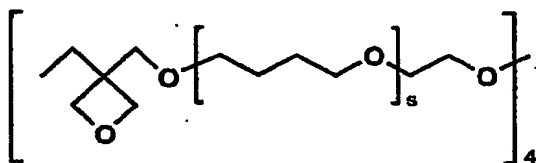
【化14】



p:20~200



q:15~100



s:20~200

【0068】

次いで、光カチオン重合開始剤について説明する。

本発明の光像記録材料で使用する光カチオン重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。

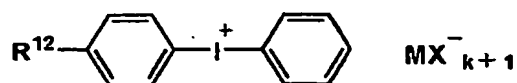
【0069】

本発明に好適な化合物としては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられ、典型的な光カチオン重合開始剤を、下記一般式〔II〕～〔V〕に示す。

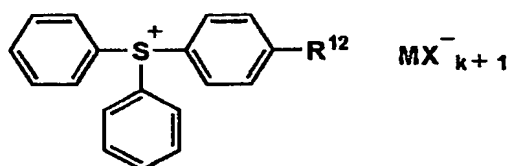
【0070】

【化15】

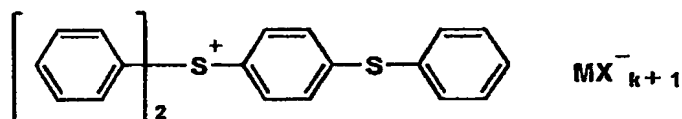
一般式〔II〕



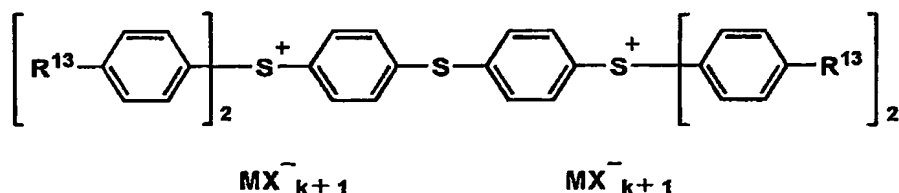
一般式〔III〕



一般式〔IV〕



一般式〔V〕



【0071】

上記一般式〔II〕～〔V〕において、 R^{12} は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、または炭素数1～18のアルコキシ基であり、 R^{13} は水素原子、ヒドロキシアルキル基、またはヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは金属原子、好ましくはアンチモンであり、Xは、ハロゲン原子、好ましくはフッ素であり、kは、金属の価数であり、例えば、アンチモンの場合は5である。上記光カチオン重合開始剤は、オキセタン化合物に対して0.1～20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。

【0072】

また、後述するエポキシ基を有する化合物、またはビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、オキセタン化合物、エポキシ基を有する化合物またはビニルエーテル基を有する化合物の合計量に対して、0.1～20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。カチオン重合開始剤が0.1質量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、一方、20質量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

【0073】

本発明の第2発明では、第1発明の組成物に、更にエポキシ基を有する化合物を含有する組成物である。エポキシ化合物を本発明に係る組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度を更に改善することができる。

【0074】

エポキシ基を有する化合物としては、種々のものが使用でき、芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0075】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0076】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、そ

の代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1，6－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

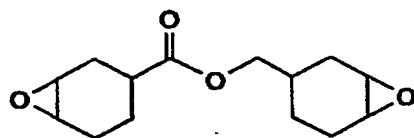
【0077】

特に、本発明では、脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましく、例えば、以下に記載の化合物を挙げることができる。

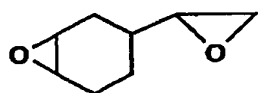
【0078】

【化16】

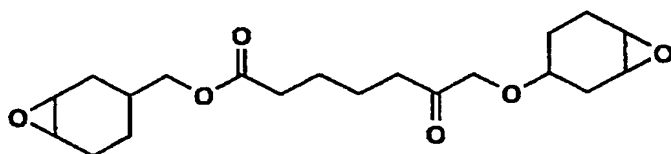
E-1



E-2



E-3



【0079】

この場合、エポキシ基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物の合計量100質量部において、5～95質量部が好ましい。

【0080】

本発明の第3発明は、第1発明の組成物に、更にビニルエーテル基を有する化合物を含有する組成物である。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度を更に改善することができる。

【0081】

ビニルエーテル基を有する化合物としては、種々のものが使用でき、例えば、ビニルエーテル基を1個有する化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルエーテル基を2個以上有する化合物としては、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル及びノボラック型ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0082】

この場合、ビニルエーテル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とビニルエーテル基を有する化合物の合計量100質量部において、5～95質量部が好ましい。

【0083】

本発明の第4発明では、第1発明の組成物に、更に（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する組成物である。

本発明でいう、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す。

【0084】

本発明において、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物粘度の調整、組成物の塗膜硬度の改質、屈折率コントラスト調整等を行うことができる。

【0085】

(メタ) アクリロイル基を有する化合物としては、種々のものを使用でき、例えば、(メタ) アクリロイル基を1個有する化合物としては、フェノール、ノニルフェノール及び2-エチルヘキサノールの(メタ) アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ) アクリレート等が挙げられる。(メタ) アクリロイル基を2個有する化合物としては、ビスフェノールA、イソシアヌル酸、エチレングリコール及びプロピレングリコールのジ(メタ) アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。(メタ) アクリロイル基を3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ(メタ) アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ(メタ) アクリレート等があり、(メタ) アクリロイル基を4個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ) アクリレート等が挙げられる。又、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加したエポキシ(メタ) アクリレート等の従来公知のアクリル系モノマー・オリゴマーなども挙げられる。この場合、(メタ) アクリロイル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物と(メタ) アクリロイル基を有する化合物の合計量100質量部に対して、5～95質量部が好ましい。

【0086】

本発明の第4発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンノン並びにアシルホスフ

インオキシド等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、（メタ）アクリロイル基を有する化合物に対して0.01～20質量%であることが好ましい。

【0087】

又、本発明においては、第1発明の組成物に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び〔（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤〕から選ばれる2種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物の合計量100質量部に対して、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物の合計量が5～95質量部であることが好ましい。

【0088】

本発明に係る組成物には、上記成分の他、100質量部の硬化性成分に対して、100質量部までの量で、例えば、無機充填剤、染料、粘度調節剤、処理剤、有機溶剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

【0089】

無機充填材の例としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マグネシウム及び酸化マンガン等の金属／非金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄及び水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等の塩類、二酸化ケイ素等のケイ素化合物、カオリン、ベントナイト、クレー及びタルク等の天然顔料、天然ゼオライト、大谷石、天然雲母及びアイオナイト等の鉱物類、人工雲母及び合成ゼオライト等の合成無機物、並びにアルミニウム、鉄及び亜鉛等の各種金属等が挙げられる。

【0090】

本発明に係る組成物には、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、記録に用いる光源の波長に合致させることもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、公知のものが用いら

れ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビン、エオシン、ローズベンガル、エリスロシンおよびメチレンブルーが等ある。

【0091】

本発明において、上記必須成分以外に、マトリックス形成前駆物質を硬化させてバインダーマトリックス形成を行う。この際用いられるマトリックス形成前駆物質としては、バインダーマトリックス形成を行うことが可能であれば有機物質および／または無機物質を適時選択して用いることができる。

【0092】

この中で、有機物質から成る前駆物質によるバインダーマトリックス形成、言い換えれば、反応性基を有する物質間でのマトリックスポリマーを形成する重合反応として、本発明の目的を阻害しないもので有れば公知の重合反応を適時選択して用いることができ、このような重合反応としては、例えば、エポキシエーミン段階重合、エポキシメルカプタン段階重合、不飽和エステルエーミン段階重合（マイケル付加による）、不飽和エステルメルカプタン段階重合（マイケル付加による）、ビニルシリコンヒドリド段階重合（ヒドロシリル化）、イソシアネートヒドロキシル段階重合（ウレタン形成）およびイソシアネートエーミン段階重合（ウレア形成）がある。

【0093】

上記の反応は、適当な触媒により可能になり、又は促進される。例えば、エポキシメルカプタン反応とマイケル付加はエーミンなどの塩基により促進され、ヒドロシリル化は白金などの遷移金属触媒の存在下で速く進行し、ウレタンとウレア形成はスズ触媒が用いられるとき速く進行する。光発生の間光活性モノマーの重合を防止する手段がとられれば、光発生触媒をマトリックス形成に用いることも可能である。

【0094】

また、無機物質さらには無機と有機とを混合した無機有機複合物質からなる前駆物質によるバインダーマトリックス形成は、例えば、アルコキシドゾルゲル化学の公知の機構を適時選択し用いることによって形成させることができる。

【0095】

この中でも、特に、本発明においては、マトリックス前駆体が、前記一般式〔I〕で表される化合物からの誘導体であることが好ましく、更に、一般式〔I〕において、Mで表される3個以上の原子価を有する金属元素として、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1つの金属元素であることが好ましい。

【0096】

本発明において、マトリックス前駆物質の少なくとも一部は、三次元マトリックス構造を形成するために三官能（ $n=1$ ）である必要がある。オリゴマー前駆物質、特にシロキサンオリゴマーを用いることが有効ある。

【0097】

マトリックス形成はアルコキシドゾルゲル化学の公知の機構によって起こる。例えば、C. J. Brinker等の、「Sol-Gel Science: Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing（ゾルゲル科学—ゾルゲル加工の物理と化学）」（Academic Press、1990年）が参照できる。標準的なアルコキシドゾルゲル化学に従って、三官能オリゴマー前駆物質の硬化はさらなる縮合を起こし、これによって前駆物質は三次元網を形成する。最終的な硬化マトリックスの土台に付された有機部分は、媒体の特性（例えば、可撓性、衝撃抵抗性、熱衝撃抵抗性、屈折率、密度、摩耗抵抗性）に影響を与える。望ましい特性を提供するために、有機部分（例えば、メチルとフェニルの両方）の組み合わせを用いることが有効である。例えば、メチルは、ハイブリッドマトリックス前駆物質と光像形成システムとの相容性を高め、かつ穏かに硬化状態を形成できる。またフェニル基は、硬化の速度が下がるものの、相容性に優れる。フェニルのサイズが大きいため、フェニル基は、自由体積を増やし、かつメチル部分だけを有するマトリックスと比べてマトリックスの網密度を下げる。低い網密度は、データの書き込みの間の光活性有機モノマーの拡散を促進し、マトリックスに可撓性を付与する。マトリックス前駆物質が三官能有機アルコキシシランの加水分解および縮合から誘導される場合、マトリックスの土台にジメチルシリル基を含めることによって拡散も強化

される。これはまた熱衝撃抵抗性を向上させるが、マトリックスの縮合速度を下げる。

【0098】

縮合反応で取り除かれる有機部分は、マトリックスの形成速度に影響を与える。例えば、より大きいアルコキシ基の反応時間が遅くなるという公知の傾向に従い、メトキシ基が付された前駆物質は、より大きいエトキシ基が付された前駆物質よりも速く反応する。

【0099】

本発明において、マトリックス前駆物質は、光像形成システムとの混合の前に早期硬化される、すなわちオリゴマーマトリックス前駆物質の場合には、更に縮合される。マトリックス前駆物質の縮合を促進するために早期硬化が用いられる場合、マトリックス前駆物質／光像形成システムの混合物のより穏かな最終硬化が一般的には要求されるが、これは最終硬化が実質的に縮合されたオリゴマーで行われるからである。より穏かな硬化が有利であるのは、光活性モノマーの熱誘導早期重合などの光像形成システムへの損害が概して低減されるという点である。早期硬化は、早期硬化前駆物質における光像形成システムの実質的な拡散を可能にする程度に行われるが、早期硬化の条件は、特定のハイブリッドマトリックス前駆物質に応じて変化する。更に、早期硬化の後で前駆物質を薄めるために、アセトンなどの有機溶剤を加えることも可能である。典型的には、早期硬化は、100～200℃の範囲の温度で1時間未満行われる。

【0100】

具体的化合物としては、トリエトキシシラン、その加水分解および縮合から誘導される有機シロキサンオリゴマー、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびメチルトリエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの両方の混合物、更には、ジメチルジアルコキシシラン、メチルフェニルジアルコキシシラン、ジフェニルジアルコキシシラン等である。また、望ましい物理的特性を付与するために、ジアルコキシシランなどのいくつかの二官能有機アルコキシシランを含むことができる。

【0101】

マトリックス前駆物質（早期硬化されているか否かにかかわらず）と光像形成システムを混合する前に、前駆物質の粘性は典型的には溶剤の追加によって約 1000 mPa・s 以下に調整されて、混合を促す。熱の適用、または溶剤の使用によって、粘性を調整することが可能である。本発明に適した溶剤には、最大4個の炭素原子を有するアルカノール、および最大4個の炭素原子を有するケトンが含まれる。ここで、アルカノールとケトンは、約80℃未満の温度でマトリックス前駆物質材料／光像形成システムの混合物から気化することができる。アセトンは、特に多様なマトリックス前駆物質材料、特にシロキサン・ベースの土台を有する前駆物質材料について有用である。溶剤が用いられる場合、溶剤は典型的には最初にマトリックス前駆物質と混合されて、前駆物質の粘性を減らし、続いて光像形成システムは溶媒和された前駆物質と混合される。溶剤は、マトリックス前駆物質が早期硬化されている場合に特に有用であるが、それは早期硬化がマトリックス前記物質の粘性を高めるからである。混合する時に、マトリックス前駆物質および光像形成システムは、溶媒和されたマトリックス前駆物質において光像形成システムの溶液を効果的に形成する。溶剤の塊は真空下でゆっくりと熱することによって取り除かれ、更にこれによりマトリックス縮合が促される。このプロセスは、望ましい質量が得られたときに停止される。

【0102】

次に、第一基材と第二基材との間に、1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有する光像記録層を積層した光像記録材料について説明する。なお、ここで言う1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質は、上述で説明したものと同義であるため、ここでは第一基材と第二基材について詳述する。

【0103】

光像記録材料を構成する第一基材および第二基材としては、透明であり使用環境温度で伸縮や曲がりが発生しないもの、更には上述した記録用組成物に対して不活性なものであれば特に制限なく用いることができ、このような基材としては、例えば、石英ガラス、ソーダガラス、カリガラス、鉛クリスタルガラス、ほう

珪酸ガラス、アルミノ珪酸ガラス、チタンクリスタルガラスあるいは結晶化ガラスなどのガラス、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン及びポリエーテルスルホン、ポリイミドアミドやポリエーテルイミドなどのポリイミド、ポリアミド、環状オレフィン系開環重合物などのポリオレフィンなどの各種樹脂を挙げることができ、これらを適時選択して用いることができる。

【0104】

一方、光像記録材料においては、光像記録層をできるだけ厚くすることで、高記憶容量の光像記録材料を作製することができる。しかしながら、光像記録材料の使用環境や記録された情報の読み取り誤差などを考慮した場合、できるだけ光像記録材料の変形が起こらないようにすることが望ましい。そこで、本発明においては、第一基材と第二基材の厚みをそれぞれ D_1 、 D_2 とした際に、 D_1 と D_2 の関係が $0.5 \leq D_1/D_2 \leq 2.0$ の範囲になるように基材の厚みを調整することにより、光像記録材料の製造時の変形や、後述する活性光線照射によりホログラフィを記録する前後における光像記録材料の変形を防止することができる。

【0105】

活性光線としては、紫外線、可視光線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線、可視光線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、カーボンアーク灯、レーザー又はLED等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型又は共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては $50 \sim 1000 \text{ eV}$ のエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ eV}$ である。本発明では、例えばGaN系紫外線レーザー($400 \sim 415 \text{ nm}$)、 Ar^+ (458 、 488 、 514 nm)およびHe-Cdレーザー(442 nm)の青線および緑線、周波数2倍YAGレーザー(532 nm)、He-Ne(633 nm)およびKr+レーザー(647 および 676 nm)等を使用することが好ましい。

【0106】

次いで、本発明の記録方法に係るホログラフィシステムの基本構成について説明する。

【0107】

図1は、ホログラフィシステムの基本構成を示す概略図である。

ホログラフィシステム10には、変調装置12、光像記録材料14およびセンサー16がある。変調装置12は、データを2次元で光学的に表現できれば、いかなる装置でもよい。変調装置12は、典型的には、変調器上でデータをコード化するエンコードユニットに取り付けられた空間光変調器である。コード化に基づき、変調装置12は、変調装置12を通過する信号ビーム20の一部を選択的に通過させたり、遮断したりする。このようにして、信号ビーム20はデータ画像でコード化される。画像は、光像記録材料14の上または中のある場所で、コード化された信号ビーム20と参照ビーム22を干渉させることにより記憶される。この干渉は、干渉パターン（すなわちホログラム）を生じ、光像記録材料14内に変化する屈折率のパターンとして保存される。一つの場所に一つ以上のホログラフィ画像を記憶させたり、用いられる参照ビームにより参照ビーム22の角度、波長または位相を変化させることにより、複数のホログラムを重ねた状態で記憶させることも可能である。信号ビーム20は、典型的には、光像記録材料14内で参照ビーム22と交差する前にレンズ30を通過する。この交差の前に参照ビーム22がレンズ32を通過することが可能である。データが光像記録材料14内に記憶されると、参照ビーム22を光像記録材料14の同じ場所で、データ記憶の際と同じ角度、波長または位相で交差させることによりデータを検索することが可能である。再構成されたデータはレンズ34を通り、センサー16で検出される。センサー16は、例えば、電荷結合素子や能動画素センサーである。センサー16は、データを復調するユニットに取り付けられているのが典型的である。

【0108】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

【0109】

《光像記録材料の作製》

〔光像記録材料1の作製：本発明〕

下記の光記録材およびマトリックス前駆体の成分をそれぞれ混合し均一溶解させた後に、この光記録材およびマトリックス前駆体を混合することにより調製液1を調製した。次いで、調製液1を、厚さが約500 μ mで直径25mmのテフロン（R）スペーサーで四方を囲んだ厚さ0.8mmのスライドガラス上に注入し、次いで別の厚さ0.8mmのスライドガラスをその上に載せて、室温で約24時間放置して、マトリックス前駆体を硬化させ光像記録材料1を作製した。

【0110】

（調製液1）

〈光記録材〉

オキセタン化合物（例示化合物5） 18質量%

開始剤：イルガキュア784（*1チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）
0.2質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1 0.02質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー1：ジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール（分子量：
2471） 68.6質量%

モノマー2： α , ω -ジヒドロキシポリプロピレングリコール（分子量：
425） 13.08質量%

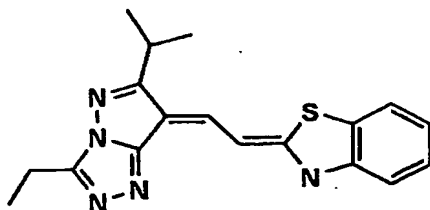
触媒：ジブチルスズジラウリレート 0.1質量%

*1）イルガキュア784：ビス（ η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム

【0111】

【化 17】

ピラゾロトリアゾール色素1



【0112】

〔光像記録材料2の作製：本発明〕

上記光像記録材料1の作製において、下記の各組成物からなる調製液2を用いた以外は同様にして、光像記録材料2を作製した。

【0113】

(調製液2)

〈光記録材〉

オキセタン化合物(例示化合物4) 1.3質量%

エポキシ化合物(例示化合物E-1) 5質量%

開始剤：イルガキュア784(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.2質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素1 0.02質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(分子量：
380) 47.5質量%

モノマー2：ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)
30.7質量%

触媒：トリス(2,4,6-ジメチルアミノメチル)フェノール
3.58質量%

〔光像記録材料3の作製：本発明〕

上記光像記録材料1の作製において、下記の各組成物からなる調製液3を用い

た以外は同様にして、光像記録材料 3 を作製した。

【0114】

(調製液 3)

〈光記録材〉

オキセタン化合物 (例示化合物 7) 13 質量%

ビニルエーテル化合物 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5 質量%

開始剤：イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

0.2 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1

0.02 質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー 1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (分子量：380) 47.5 質量%

モノマー 2：ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)

30.7 質量%

触媒：トリス (2, 4, 6-ジメチルアミノメチル) フェノール

3.58 質量%

〔光像記録材料 4 の作製：本発明〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 4 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 4 を作製した。

【0115】

(調製液 4)

〈光記録材〉

オキセタン化合物 (例示化合物 3) 13 質量%

(メタ) アクリレート化合物 (アクリル酸ラウリル) 5 質量%

開始剤：イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

0.2 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1

0.02 質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー 1 : ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (分子量 :
380) 47.5 質量%

モノマー 2 : ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)
30.7 質量%

触媒 : トリス (2, 4, 6-ジメチルアミノメチル) フェノール
3.58 質量%

〔光像記録材料 5 の作製 : 本発明〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 5 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 5 を作製した。

【0116】

(調製液 5)

〈光記録材〉

オキセタン化合物 (例示化合物 3) 13 質量%

4-ブロモスチレン 5 質量%

開始剤 : イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.2 質量%

開始剤 : イルガキュア 369 (*2チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.1 質量%

増感剤 : ピラゾロトリアゾール色素 1 0.02 質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー 1 : ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (分子量 :
380) 47.5 質量%

モノマー 2 : ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)
30.7 質量%

触媒 : トリス (2, 4, 6-ジメチルアミノメチル) フェノール
3.58 質量%

*2) イルガキュア 369 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-
モルフォリノフェニル)-ブタノン-1

〔光像記録材料 6 の作製 : 比較例〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 6 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 6 を作製した。

【0117】

(調製液 6)

〈光記録材〉

エポキシ化合物 (例示化合物 E-1) 18 質量%

開始剤：イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.2 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1 0.02 質量%

〈マトリックス〉

ポリ (メチルフェニルシロキサン) (Dow 710 Silicone Liquid, Dow Chemical 社製) 81.75 質量%

〔光像記録材料 7 の作製：比較例〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 7 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 7 を作製した。

【0118】

(調製液 7)

〈光記録材〉

(メタ) アクリレート化合物 (アクリル酸ラウリル) 18 質量%

開始剤：イルガキュア 784 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.2 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1 0.02 質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー 1：ジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール (分子量：2471) 68.6 質量%

モノマー 2： α , ω -ジヒドロキシポリプロピレングリコール (分子量：425) 13.08 質量%

触媒：ジブチルスズジラウリレート 0.1 質量%

〔光像記録材料 8 の作製：比較例〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 8 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 8 を作製した。

【 0 1 1 9 】

(調製液 8)

〈光記録材〉

4-ブロモスチレン 1.8 質量%

開始剤：イルガキュア 7 8 4 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.2 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1 0.02 質量%

〈マトリックス前駆体〉

モノマー 1：ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (分子量：
380) 47.5 質量%

モノマー 2：ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)
30.7 質量%

触媒：トリス (2, 4, 6-ジメチルアミノメチル) フェノール
3.58 質量%

〔光像記録材料 9 の作製：本発明〕

上記光像記録材料 1 の作製において、下記の各組成物からなる調製液 9 を用いた以外は同様にして、光像記録材料 9 を作製した。

【 0 1 2 0 】

(調製液 9)

〈光記録材〉

オキセタン化合物 (例示化合物 3) 1.3 質量%

4-ブロモスチレン 5 質量%

開始剤：イルガキュア 7 8 4 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.2 質量%

開始剤：イルガキュア 3 6 9 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
0.1 質量%

増感剤：ピラゾロトリアゾール色素 1 0.02 質量%

〈マトリックス前駆体〉

メチルフェニル（ジドデシルオキシ）シラン 25.5質量%

蒸留水 0.84質量%

《光像記録材料の画像形成及び評価》

以上のようにして作製した光像記録材料1～9について、米国特許第5,719,691号に記載の手順に従って、一連の多重ホログラムを書き込み、下記の方法に従って、感度（記録エネルギー）、収縮耐性及び屈折率のコントラストについて測定、評価を行い、得られた結果を表1に示す。

【0121】

（感度の測定）

作製したホログラムの各光像記録材料に、Nd:YAGレーザー（532nm）を備えた図1で示すホログラム作製装置にてデジタルパターンを表示し、0.5～20mJ/cm²のエネルギーで、このデジタルパターン化されたホログラムを露光し、ホログラムを得た。Nd:YAGレーザー（532nm）を参照光に用いて、発生した再生光をCCDで読み取り、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量を感度として測定した。

【0122】

（収縮耐性の評価）

収縮耐性は、下記の方法により測定する収縮率で表示する。

【0123】

図2は、収縮率を測定する測定装置の原理を示す概略図である。すなわち、ホログラム3を照明する白色照明光源の発光点を01、観察者の視点を02とする。測定装置では、発光点01に白色照明光源4、視点02に分光器5が設置されている。分光器5はパソコン6に接続され、分光波長の輝度分布を測定するホログラム3の上面には、一部のみ光が透過するようなピンホール8が孔設されている移動ピンホール板7が設置されている。移動ピンホール板7は、図示していないXYステージに取り付けられて任意の位置に移動できる構成である。

【0124】

すなわち、移動ピンホール板7が点P（I，J）にある場合、ピンホール8の

中心から白色照明光源4との角度を θ_c 、分光器5との角度を θ_i とする。ホログラム3の点P(I, J)の領域は、 θ_c の角度から照明光9で照明させ、 θ_i の方向に再生光11が出射する。再生光11は分光器5で分光され、輝度がピークとなる波長がP(I, J)での再生波長 λ_c である。この関係を用いて、移動ピンホール板7を移動しながら、ホログラム3の各位置での θ_c 、 θ_i 、 λ_c を測定する。

【0125】

また、点P(I, J)でのホログラムの収縮率をM(I, J)とすると、ホログラムの収縮率M(I, J)は、記録前の光像記録材料の平均屈折率を n_r 、現像処理後のホログラムの平均屈折率を n_c とすれば、下式で表すことができる。

【0126】

$$M(I, J) = -n_c / n_r \cdot \lambda_r / \lambda_c \cdot (\cos \theta_c - \cos \theta_i) / (\cos \theta_o - \cos \theta_r)$$

なお、上記式中、 θ_o は光像記録材料への入射角、 λ_r はレーザ光の波長、 θ_r は参照光の光像記録材料への入射角を表す。

【0127】

(屈折率のコントラストの評価)

屈折率のコントラストは、下記の方法に従って測定した回折効率より求めた。回折効率の測定は、日本分光工業(株)製のART25C型分光光度計を用い、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置した。幅0.3mmの単色光を、試料に対し45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とし、得られたホログラムの回折効率から屈折率のコントラスト(Δn)を求めた。

【0128】

【表 1】

光像記録 材料番号	感度(記録エネルギー) (mJ/cm^2)	収縮率 (%)	屈折率のコントラスト ($\Delta n \times 10^{-3}$)	備 考
1	1.5	0.2	7.5	本発明
2	2.0	0.2	7.7	本発明
3	1.5	0.3	7.0	本発明
4	2.0	0.2	7.5	本発明
5	2.0	0.2	7.0	本発明
6	20	0.3	2.5	比較例
7	15	3.0	2.5	比較例
8	20	3.5	1.7	比較例
9	3.5	0.2	5.5	本発明

【0 1 2 9】

表 1 より明らかなように、1 ～ 4 個のオキセタン環を有するオキセタン化合物及び光カチオン重合開始剤を含有する本発明の光像記録材料は、比較例に対して、感度に優れ、収縮率が低く、かつ屈折率のコントラストに優れていることが分かる。

【0 1 3 0】

【発明の効果】

本発明により、感度に優れ、耐収縮性及びコントラストが良好な光像記録材料、その記録方法およびその製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で用いることのできるホログラフィシステムの基本構成を示す概略図である。

【図 2】

収縮率の測定に用いる測定装置の原理を示す概略図である。

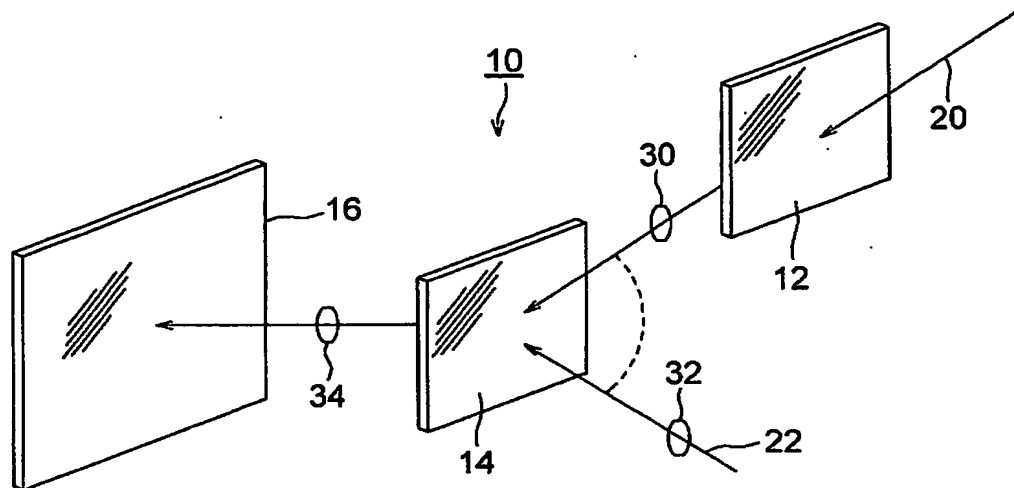
【符号の説明】

- 0 1 白色照明光源の発光点
- 0 2 観察者の視点

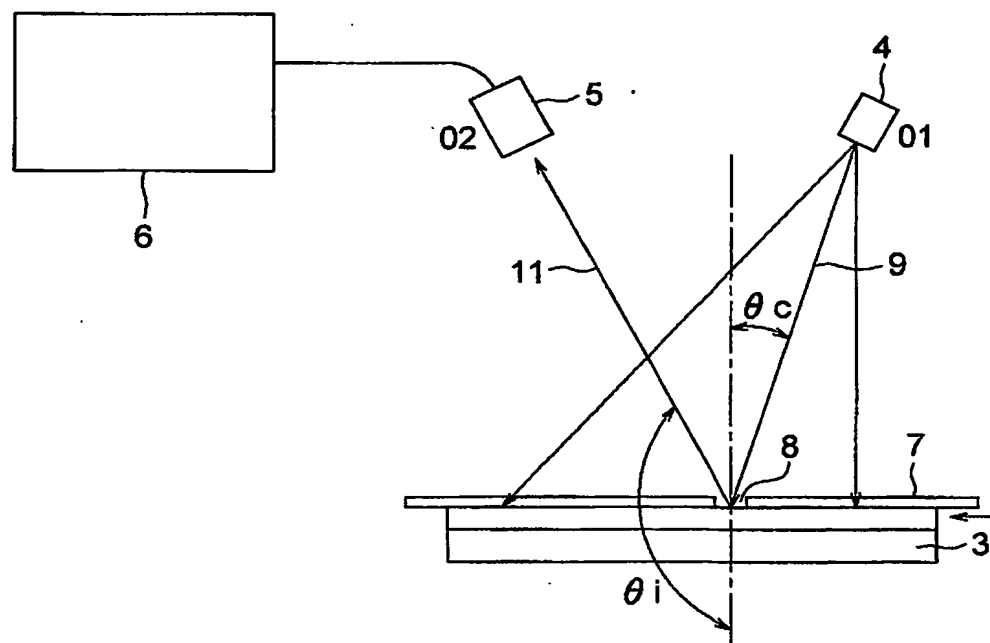
- 3 ホログラム
- 4 白色照明光源
- 5 分光器
- 6 パソコン
- 7 移動ピンホール板
- 8 ピンホール
- 9 照明光
- 1 0 ホログラフィシステム
- 1 1 再生光
- 1 2 変調装置
- 1 4 光像記録材料
- 1 6 センサー
- 2 0 信号ビーム
- 2 2 参照ビーム
- 3 0、3 2、3 4 レンズ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、感度に優れ、耐収縮性及びコントラストが良好な光像記録材料、その記録方法およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 1～4個のオキセタン環を有するオキセタン化合物、光カチオン重合開始剤およびマトリック形成前駆物質を含有することを特徴とする光像記録材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 5 4 2 0 6
受付番号	5 0 3 0 0 9 0 3 1 8 5
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 6 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 5 月 3 0 日
-------	--------------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名	コニカ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.